

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-286611

(43) 公開日 平成4年(1992)10月12日

(51) Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C	41/26	7016-4F		
	41/28	7016-4F		
// B 2 9 K	1:00	4F		
B 2 9 L	7:00	4F		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-49963

(22) 出願日 平成3年(1991)3月15日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 瀬戸 國平

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 中嶋 浩

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 辻本 忠宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

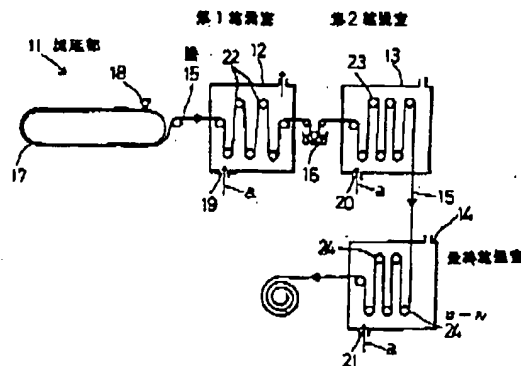
(74) 代理人 弁理士 田中 政浩 (外1名)

(54) 【発明の名称】 セルローストリアセートフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】セルローストリアセートフィルムの表面にスジバリ（搬送過程において搬送方向に発生する連続的なしわ）が発生するのを防止し、良好な表面状態のセルローストリアセートフィルムを得る。

【構成】第1及び第2乾燥室12及び13において、膜15の残留溶媒を10%以下にし、かつ膜15の表面温度を最終乾燥室14における表面温度より15℃以上低くする。最終乾燥室14において、膜15の表面温度をガラス転移温度からガラス転移温度+40℃の範囲に維持しつつロールに巻回して膜15を搬送する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルローストリアセテートフィルム用ドープをバンドまたはドラム上に流延した後、剥ぎ取って乾燥させる溶液製膜法において、最終乾燥工程に入る直前のドープの残留溶媒を10%以下にし、最終乾燥工程において表面温度をガラス転移温度からガラス転移温度+40℃の範囲に維持しつつロールに巻回して膜を搬送し、かつ最終乾燥工程に至る前の膜の表面温度を最終乾燥工程の膜の表面温度より15℃以上低くしたことを特徴とするセルローストリアセテートフィルムの製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、平面性が良好なセルローストリアセテートフィルムを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 セルローストリアセテートフィルムの製膜方法の一つに、バンドまたはドラム上にドープを流延して剥ぎ取った後これを乾燥する溶液製膜法がある。

【0003】 従来、この溶液製膜法における乾燥方法としては、例えば、図2に示すように、流延面1から剥ぎ取ったドープ2を乾燥室3内に設けられた多数のロール4の間に掛け渡し、その多数のロール4間を移動させる（ロール搬送方式という）間に、熱風a、赤外線などで乾燥するさせる方法があった（米国特許第2,319,053号明細書等）。

【0004】 また、流延面から剥ぎ取ったウェブの両側縁部をテンタークリップ等で保持しながら、延伸させることなく搬送しつつ乾燥する方法もあった（特開昭62-46625号、特開昭62-46626号各公報）。この方法は、流延面から剥ぎ取ったウェブの残留溶媒が非常に多く、直接ロール搬送するとロール表面の接触によりウェブの表面が損なわれる場合に効果がある。

【0005】 ところで、溶液製膜法は製膜速度が遅いことが大きな問題点であり、乾燥工程においても乾燥速度を上げることが工業上重要な課題となっていた。そこで、流延面上から剥ぎ取ったドープをできるだけ高温で乾燥できるように、流延面から剥ぎ取りを早めるためのゲル化剤、例えば、ブタノールなどの高沸点溶剤を含ませたり（米国特許第2,607,704号、米国特許第2,739,069号各明細書等）、また、乾燥温度を高くしたりする方法が提案されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した従来の方法では、平面性故障が発生することが多かった。すなわち、膜は高温になるにしたがって、搬送過程において搬送方向に連続的なしわ（以後、スジバリと言う。）が多発する。例えば、ピッチ30～50mm、凹凸の高さ搬送時5～6mm（静止時で張力がない場合0.5～1.0mm）のスジバリが発生する。

【0007】 このスジバリは、セルローストリアセテートフィルムを写真フィルム等の支持体として用いた時、乳剤層の厚みむらの原因となるものであった。

【0008】 本発明は、以上の問題点を解決し、高温乾燥により高速製膜しても平面性が良好なセルローストリアセテートフィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するためにスジバリの発生する原因について鋭意研究し、高温乾燥によって膜の弾性率が低下し、搬送方向に作用する搬送テンションによってその方向に延伸されやすくなり、そして、この時膜の幅方向には圧縮力が働くので座屈変形し、その結果スジバリが発生するものであることを見出した。

【0010】 そして、さらに研究の結果、セルローストリアセテートフィルムの溶液製膜工程において乾燥温度を特定の条件にすることにより、高温で高速乾燥してもフィルムの平面性が損なわれないことを見いだした。

【0011】 すなわち、本発明のセルローストリアセテートフィルムの製造方法は、ドープをバンドまたはドラム上に流延した後、剥ぎ取って乾燥させる溶液製膜法において、最終乾燥工程に入る直前のドープの残留溶媒を10%以下にし、最終乾燥工程において表面温度をガラス転移温度からガラス転移温度+40℃の範囲に維持しつつロールに巻回して膜を搬送し、かつ最終乾燥工程に至る前の膜の表面温度を最終乾燥工程の膜の表面温度より15℃以上低くしたことを特徴として構成されている。

【0012】 最終乾燥工程におけるフィルムの表面温度は、ガラス転移温度からガラス転移温度+40℃の範囲、好ましくはガラス転移温度から20～30℃高い範囲である。ガラス転移温度未満では、十分な平面性改良の効果が得られない。ガラス転移温度+40℃を越えると、膜の弾性率が低下して搬送方向に延伸されやすくなり、また、膜内の可塑剤の揮発量が著しく増加する。

【0013】 最終乾燥工程に入る前のフィルムの表面温度は、最終乾燥工程のフィルム表面温度より15℃以上、好ましくは20～45℃低くする。温度差が15℃未満では平面性の改良効果が十分に得られない。

【0014】 ガラス転移温度は、例えば、ASTM D3418-82にもとづいてDSC(Differential Scanning Calorimeter; 走査型示差熱量計)を用いて測定した値を用いる。セルローストリアセテートフィルムのガラス転移温度は102℃であった。

【0015】 流延速度を増加させると乾燥室内を通過する時間が短くなるので残留溶媒は増加する。

【0016】 最終乾燥工程以前の乾燥工程は、ロール搬送方式でもよいし、特開昭63-27360号に開示されているような非接触搬送方式でもよい。

【0017】 最終乾燥工程に至るドープの残留溶媒は、

10重量%以下、好ましくは2重量%以下であり、当然0%であってもよい。残留溶媒が10重量%を超えると、最終製品中の残留溶媒が多くなる。残留溶媒は下記の式による。

$$\text{残留溶媒 (重量\%)} = (A - B) \times 100 / A$$

A: 試料フィルムの重量 (g)

B: 110℃、1時間、熱風乾燥後の試料フィルムの重量 (g)

【0018】最終乾燥工程に入る直前の残留溶媒量のコントロールは、例えば、熱風の温度及び風量で行う。

【0019】

【作用】本発明のセルローストリアセテートフィルムの製造方法では、最終乾燥工程で表面温度をガラス転移温度からガラス転移温度+40℃の範囲にし、かつ最終乾燥工程に至る前の表面温度を最終乾燥工程より15℃以上低い温度としているので、最終乾燥工程は、最終乾燥工程以前の工程で座屈変形によりスジバリ故障が発生した時の温度、即ち形状記憶温度より高い温度になる。そして、この高い温度でロールに巻回して搬送し、座屈変形した表面を平面に矯正する。

【0020】

【実施例】本発明のセルローストリアセテートフィルムの製造方法の一実施例を図面に基いて説明する。

【0021】図1はセルローストリアセテートフィルムの製造方法を実施するための製造装置の模式図である。

【0022】図において、符号11は流延部、符号12、13及び14は、流延部11から剥ぎ取られた膜15を順次乾燥する第1乾燥室、第2乾燥室及び最終乾燥室である。そして、第1乾燥室12と第2乾燥室13の間に下塗り塗布部16が設けられている。

【0023】流延部11は、所定温度に冷却されるバンド17とその上部に設けられた流延口18からなっている。また、第1、第2及び最終乾燥室乾燥12、13及び14は、それぞれ、熱風供給口19、20及び21が設けられ、また、ウェブ15を搬送するためのロール22、23及び24が設けられ*

ている。

【0024】以上のような製造装置でセルローストリアセテートフィルムを製造するには、まず、所定組成のドープをバンド17に流延し、流延されたドープが発泡しない温度条件で乾燥しつつ搬送する。そして、ある程度自己特性が出た時バンド17から剥ぎ取り、その後、第1乾燥室12に送り込み、熱風供給口19から熱風aを送り込みつつロール22で搬送し、下塗りができる状態にまで乾燥させる。こうして乾燥させられた膜15は下塗り塗布部16に送られ、写真感光材料用の下塗り剤が塗布される。

【0025】下塗りされた膜15は、第2乾燥室13へ送り込まれ第1乾燥室12と同様に乾燥させられる。この2回の乾燥工程で、膜15の残留溶媒は10%以下になっている。また、両乾燥室12、13での乾燥温度は、後述する最終乾燥室14での乾燥温度より15℃以上低く設定されている。

【0026】最後に、膜15は最終乾燥室14に送り込まれ、ガラス転移温度からガラス転移温度+40℃の範囲の温度で加熱されつつロール24で搬送される。したがって、ウェブ15は少し軟化した状態で引張り応力が発生するので、既に生じていた凹凸等の変形は解消される。そして、その後冷却して巻き取る。

【0027】実施例1～4及び比較例1、2:

セルローストリアセテート21重量%、トリフェニルホスフェート3重量%、メチレンクロライド85重量%、メタノール7重量%及びブタノール4重量%からなるドープを調製し、図1に示すセルローストリアセテートフィルムの製造装置を用い、厚さ約120μmのセルローストリアセテートフィルムを製造した。

【0028】そして、得られたセルローストリアセテートフィルムに写真乳剤を塗布して塗布ムラを評価した。評価方法は現像処理後、透過光を用いて色ムラを肉眼で判定した。乾燥条件及び評価結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	最終工程直前の 残留溶媒 (%)	最終工程の フィルム表面 温 (℃)	最終工程前の フィルム表面 の最高温度 (℃)	塗布ムラ	その他
実施例1	9	105	80	なし	
実施例2	4	120	100	小	
実施例3	4	130	100	なし	
実施例4	3	135	115	小	
比較例1	2	130	120	大	
比較例2	12	130	70	なし	*1

*1: 製品フィルムの残留溶媒が多い

【0030】表1の結果より、実施例1～4（本発明品）は、高温乾燥したにもかかわらず、フィルム平面性が良好で写真乳剤の塗布ムラは殆どなく良好であった。これに対し、比較例1は、温度差が10℃であったために

塗布ムラが発生し、比較例2は、残留溶媒が10%以上であるので最終製品にも残留溶媒が残り不都合が発生した。

【0031】

【発明の効果】本発明は、セルローストリアセートの溶液製膜法において、平面性を良好に保持しつつ高温高速乾燥することができるので、製膜速度を著しく高めることができる。

【図面の簡単な説明】

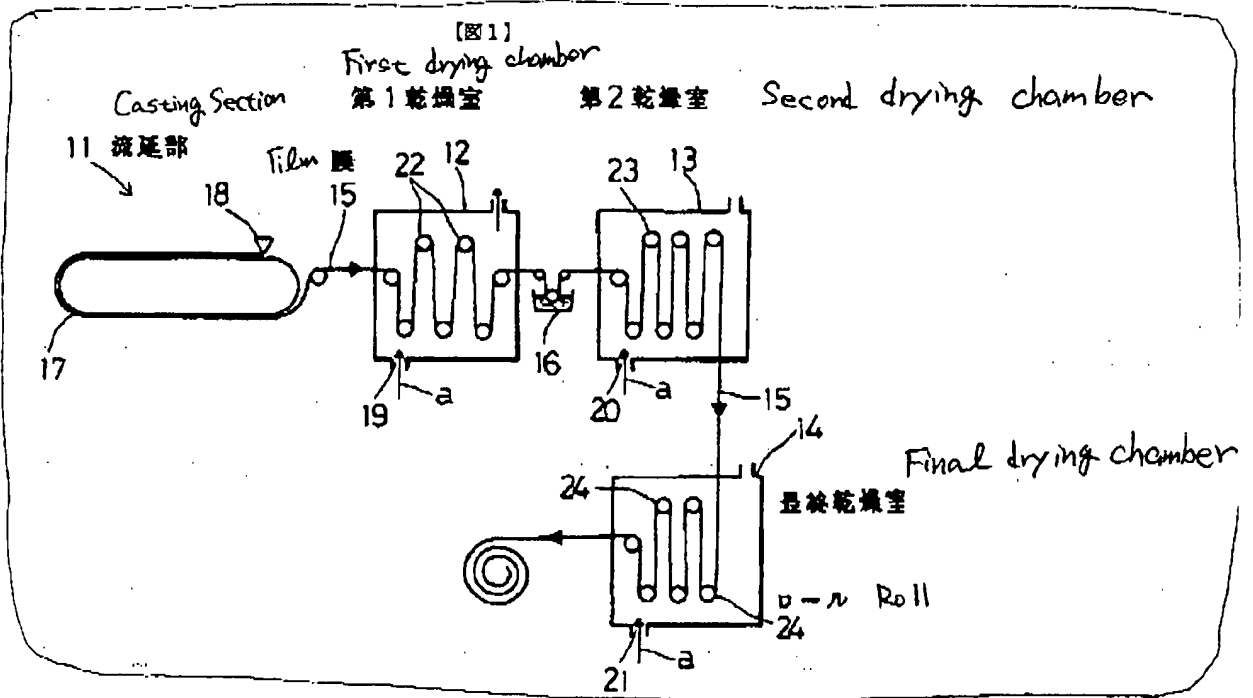
【図1】本発明のセルローストリアセートフィルムの

製造方法を実施する製造装置の模式図である。

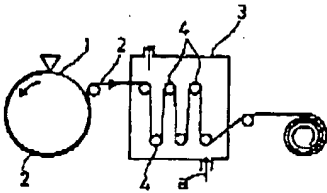
【図2】従来のセルローストリアセートフィルムの製造装置の模式図である。

【符号の説明】

- 11 流延部
- 12 第1乾燥室
- 13 第2乾燥室
- 14 最終乾燥室
- 15 膜



【図2】





[Abstract]

[Object]

To obtain a cellulose triacetate film having a good surface condition by preventing the occurrence of creases (continuous wrinkles occurring in the transportation direction in a transportation process) on the surface of a cellulose triacetate film.

[Constitution]

In first and second drying chambers 12 and 13, the residual solvent of a film 15 is reduced to 10% or less, and a surface temperature of the film 15 is reduced to a temperature 15°C or more lower than the surface temperature of the film in the final drying chamber 14. In the final drying chamber 14, the film 15 is wound for transportation around the rolls while the surface temperature of the film 15 is maintained in the range from T_g (the glass transition temperature) to $(T_g + 40^\circ\text{C})$.

[Scope of Claims]

[Claim 1]

A method for producing a cellulose triacetate film by a solution film-forming process comprising casting a dope for the cellulose triacetate film on a band or a drum, peeling and drying the cast dope, wherein

residual solvent of the dope immediately before entering a final drying step is reduced to 10% or less,

in the final drying step, the film is wound for transportation around the rolls while a surface temperature of the film is maintained in the range from T_g to $(T_g + 40^\circ\text{C})$, and

the surface temperature of the film before reaching the final drying step is reduced to a temperature 15°C or more lower than the surface temperature of the film in the final drying step.

[0020]

[Example]

An example of a method for producing a cellulose triacetate film of the present invention will be described with reference to the drawing.

[0021]

Fig. 1 is a schematic representation of a production apparatus for carrying out the method for producing the cellulose triacetate film.

[0022]

In Fig. 1, reference numeral 11 denotes a casting section, and reference numerals 12, 13 and 14 denote a first drying chamber, a second drying chamber and a final drying chamber, respectively, for sequentially drying a film 15 peeled from the casting section 11. Further, a primer application section 16 is provided between the first drying chamber 12 and the second drying chamber 13.

[0023]

The casting section 11 comprises a band 17 to be cooled to a predetermined temperature and a casting port 18 mounted on the upper part thereof. Further, the first, second and final drying chambers 12, 13 and 14 are provided with hot-air supply ports 19, 20 and 21 and rolls 22, 23 and 24 for transporting the web 15, respectively.

[0024]

For producing a cellulose triacetate film in the production apparatus as described above, a dope of a specified composition is first cast on the band 17 and transported while it is dried under such a temperature condition that the cast dope does not foam. Then, when the self-characteristics of the film 15 has reached a certain level, the film is peeled from the band 17, and then fed to the first drying chamber 12, transported by the rolls 22 while hot air is fed from the hot-air supply port 19, and thus dried to the state where it can be applied with primer coating. The thus dried film 15 is sent to the primer coating application section 16 and applied with primer coating for a photosensitive material.

[0025]

The film 15 with primer coating thereon is sent to the second drying chamber 13 to be dried in the same manner as in the first drying chamber 12. The residual solvent in the film 15 is reduced to 10% or less in these two drying steps. Moreover, the drying temperature in both of the drying chambers 12 and 13 is set at a temperature 15°C or more lower than the drying temperature in the final drying chamber 14.

[0026]

Finally, the film 15 is sent to the final drying chamber 14 and transported by the rolls 24 while it is heated at a temperature in the range from T_g to $(T_g + 40^\circ\text{C})$. Consequently, a tensile stress is generated in the web 15 in the state where it is a little softened, so that the deformation such as projections and depressions already formed is eliminated. Then, the film is cooled and wound up.

[Figure 1]

- 11 Casting section
- 15 Film
- 24 Roll